

# 含炭高密度沉淀池/超滤工艺处理污水厂二级出水

陈楚晓<sup>1,2</sup>, 杨博暄<sup>1</sup>, 陈志强<sup>1</sup>, 温沁雪<sup>1</sup>, 李默<sup>1</sup>, 刘佳<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2. 河北工业职业技术学院 建筑工程系, 河北 石家庄 050090)

**摘要:** 采用含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺处理污水厂二级出水, 考察了其对常规指标和微量有机污染物的去除效能, 并对膜污染特性进行了分析。结果表明, 组合工艺对浊度的去除率高达99.9%, 出水浊度在0.01 NTU左右; 对DOC、UV<sub>254</sub>、TP、氨氮和TN的平均去除率分别为41.02%、49.82%、60.44%、23.34%和10.90%; 三维荧光光谱分析表明, 组合工艺能有效去除水中的腐殖质和蛋白质类有机物; 通过LC-MS/MS检测水中微量有机污染物发现, 组合工艺可以使水中的微量有机污染物含量下降66%以上; 同时含炭高密度沉淀池预处理能有效减轻膜污染, 使跨膜压差增长速度减缓。

**关键词:** 高密度沉淀池; 粉末活性炭; 超滤; 二级出水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)01-0018-05

## Advanced Treatment of Secondary Effluent by Combined Process of High-density Sedimentation Tank with Powdered Activated Carbon and Ultrafiltration

CHEN Chu-xiao<sup>1,2</sup>, YANG Bo-xuan<sup>1</sup>, CHEN Zhi-qiang<sup>1</sup>, WEN Qin-xue<sup>1</sup>, LI Mo<sup>1</sup>,  
LIU Jia<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Building Engineering, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050090, China)

**Abstract:** The secondary effluent from a wastewater treatment plant was treated by the combined process of high-density sedimentation tank with powdered activated carbon (PAC) and ultrafiltration, the removal effect of conventional water quality index and trace organic pollutants was investigated, and membrane fouling characteristics were analyzed. The results showed that the removal rate of turbidity by the combined process was as high as 99.9% and the effluent turbidity was about 0.01 NTU. The average removal rates of DOC, UV<sub>254</sub>, TP, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and TN were 41.02%, 49.82%, 60.44%, 23.34% and 10.90%, respectively. Fluorescence EEM showed that the combined process could effectively remove humic substances and protein organics in the secondary effluent. The detection results of trace organic pollutants by LC-MS/MS showed that the combined process could reduce the concentration of trace organic pollutants by more than 66%. In addition, the high-density sedimentation tank with PAC could

efficiently reduce membrane fouling, so that the growth rate of the trans-membrane pressure was reduced.

**Key words:** high-density sedimentation tank; powdered activated carbon; ultrafiltration; secondary effluent

污水处理厂二级出水除含有残留的 COD、氮、磷及悬浮物外,还含有很多微量有害污染物,通常不能满足中水及景观回用的要求,需要进行深度处理<sup>[1]</sup>。目前,常用的污水深度处理工艺包括混凝/沉淀/砂滤工艺及混凝/沉淀/超滤工艺。在北京等经济较好的城市,为满足较高的景观回用水要求,混凝/沉淀/超滤工艺被广泛采用。超滤膜具有高效的拦截效能,为减缓膜污染通常前置混凝沉淀池或一体化高密度沉淀池<sup>[2]</sup>。这种混凝/沉淀/超滤工艺对 SS、COD、磷等的去除作用很强<sup>[3]</sup>,但仍难以有效去除水中残留的微量有机污染物。考虑到粉末活性炭(PAC)具有高效的吸附能力以及便于与混凝剂一起投加的特点,如果在混凝过程投加 PAC,将能显著提升深度处理单元对溶解性有机物的去除能力,进而提升出水的化学安全性<sup>[4-5]</sup>。为此,笔者以 AAO 工艺二级出水为原水,考察了含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺对常规指标和微量有机污染物的去除效果,同时对膜污染状况进行了分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 原水水质

试验原水采用 AAO 反应器出水,AAO 反应器进水为 1:1 的配水和城市生活污水的混合液。试验期间,AAO 反应器的出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为  $(2.55 \pm 0.83) \text{ mg/L}$ ,TN 为  $(11.6 \pm 1.3) \text{ mg/L}$ ,TP 为  $(0.78 \pm 0.21) \text{ mg/L}$ ,DOC 为  $(8.89 \pm 0.79) \text{ mg/L}$ ,浊度为  $(4.6 \pm 0.5) \text{ NTU}$ , $\text{UV}_{254}$  为  $(0.162 \pm 0.011) \text{ cm}^{-1}$ 。

另外,AAO 反应器出水中共检测出 14 种微量有机污染物,其中,两种四环素类抗生素,分别为金霉素  $(7.17 \text{ } \mu\text{g/L})$  和土霉素  $(3.44 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;两种喹诺酮类抗生素,分别为恩诺沙星  $(7.50 \text{ } \mu\text{g/L})$  和诺氟沙星  $(14.06 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;两种磺胺类抗生素,分别为磺胺甲噁唑  $(0.11 \text{ } \mu\text{g/L})$  和磺胺甲噁唑  $(0.19 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;两种消炎镇痛药物,分别为萘普生  $(2.86 \text{ } \mu\text{g/L})$  和布洛芬  $(10.04 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;1 种精神类药物,为卡马西平  $(6.90 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;1 种  $\beta$ -受体拮抗剂,为阿替洛尔  $(8.98 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;2 种调节血脂类药物,分别为苯扎贝特  $(4.63 \text{ } \mu\text{g/L})$  和吉非罗齐  $(7.92 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;1 种激素类药物,为阿特拉津  $(9.90 \text{ } \mu\text{g/L})$ ;1 种个人护理品,

为咖啡因  $(18.75 \text{ } \mu\text{g/L})$ 。

### 1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。试验原水经蠕动泵以 1 L/h 的速度进入处理装置。试验采用聚合氯化铝(PACl)作为混凝剂,投加量为  $40 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ;PAC 为果壳粉末活性炭,平均粒径为  $27.62 \text{ } \mu\text{m}$ ,投加量为  $100 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

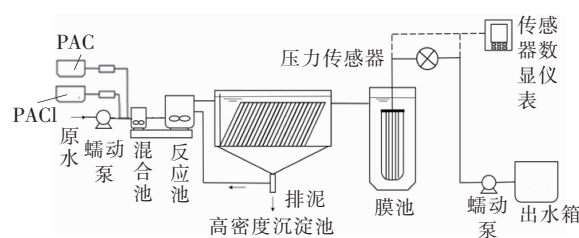


图1 试验装置示意

Fig.1 Diagram of experimental set-up

原水与 PACl、PAC 在混合池中通过机械搅拌充分混合,随后进入反应池并慢速搅拌;原水经混凝反应后进入高密度沉淀池,待絮体沉淀后,原水在蠕动泵的抽吸作用下进入超滤膜池,经膜过滤后进入出水箱。高密度沉淀池中的沉积污泥一部分回流至混凝反应池,回流比为 50%,剩余部分则稠化浓缩排放。试验用超滤膜为内压式浸没 PVDF 中空纤维膜,膜面积为  $0.5 \text{ m}^2$ ,标准孔径为  $0.01 \text{ } \mu\text{m}$ ,膜纤维内、外径分别为  $0.85$ 、 $1.45 \text{ mm}$ ,采用恒通量运行模式;反冲洗时由蠕动泵反向抽吸出水箱中的清水。

### 1.3 分析项目和方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ :纳氏试剂分光光度法;TN:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;TP:过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法;DOC/TOC:TOC-VCPH 总有机碳分析仪; $\text{UV}_{254}$ :紫外分光光度法;三维荧光光谱:三维荧光光谱仪;微量有机污染物:UPLC-MS/MS 法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对浊度的去除效果

试验过程中,原水浊度为  $3.75 \sim 5.45 \text{ NTU}$ 、平均值为  $4.6 \text{ NTU}$ ,经过混凝沉淀处理后,浊度下降为  $0.25 \sim 0.43 \text{ NTU}$ ,平均值为  $0.34 \text{ NTU}$ ,去除率达到了  $89.0\% \sim 94.4\%$ ,再经超滤膜处理后,浊度稳定在  $0.01 \text{ NTU}$  左右。由此表明,混凝剂 PACl 和吸附

剂 PAC 在 高 密 度 沉 淀 池 中 的 协 同 作 用 有 效 降 低 了 悬 浮 物 含 量, 再 加 上 超 滤 膜 的 物 理 截 留 作 用, 使 出 水 浊 度 稳 定 维 持 在 很 低 的 水 平。

## 2.2 对有机物的去除效果

含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺对有机物的去除效果见图 2。试验进水 DOC 和  $UV_{254}$  浓度分别为 7.44 ~ 10.34 mg/L 和 0.145 ~ 0.178  $cm^{-1}$ , 平均值分别为 8.89 mg/L 和 0.162  $cm^{-1}$ 。经含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺处理后, DOC 浓度降至 4.1 ~ 5.73 mg/L, 去除率为 35.42% ~ 46.61%, 平均值为 41.02%;  $UV_{254}$  降至 0.077 ~ 0.098  $cm^{-1}$ , 去除率为 40.21% ~ 59.43%, 平均值为 49.82%。一般情况下, 混凝沉淀工艺对二级出水中有机物的去除率在 20% ~ 30% [6]。与普通混凝沉淀工艺相比, 含炭高密度沉淀池中的 PAC 使得水中 DOC 和  $UV_{254}$  所表征的有机物去除效果良好; 而且高密度沉淀污泥的回流增加了 PAC 在工艺中的停留时间, 使整个组合工艺对 DOC 和  $UV_{254}$  表现出较高的去除率。但当原水进入超滤阶段时, 由于前期沉淀池中 PAC 已吸附大量有机物, 后期超滤膜只截留少量有机物。

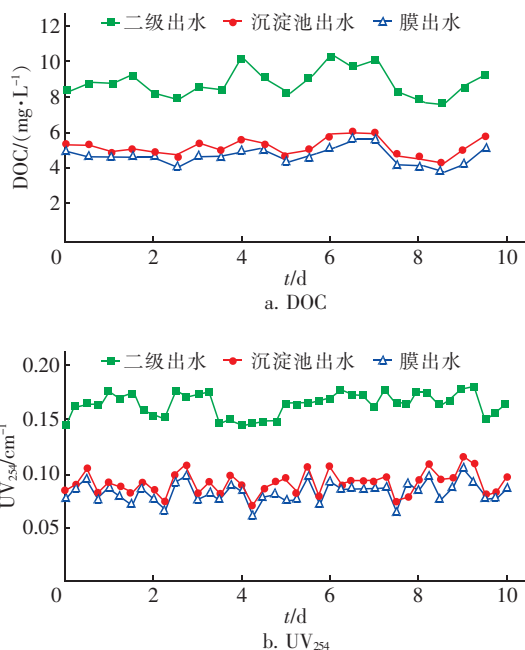


图 2 含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺对 DOC 和  $UV_{254}$  的去除效果

Fig. 2 Removal of DOC and  $UV_{254}$  in high-density sedimentation tank with PAC and ultrafiltration combined process

原水以及组合工艺出水的三维荧光光谱如图 3

所示。其中, 区域 I 代表类酪氨酸蛋白质, 激发波长 (Ex)/发射波长 (Em) 为 220 ~ 250 nm/280 ~ 330 nm; 区域 II 代表类色氨酸蛋白质, Ex/Em 为 220 ~ 250 nm/330 ~ 380 nm; 区域 III 代表类富里酸, Ex/Em 为 220 ~ 250 nm/380 ~ 480 nm; 区域 IV 代表含苯环蛋白质和溶解性微生物代谢产物, Ex/Em 为 250 ~ 360 nm/280 ~ 380 nm; 区域 V 代表类腐殖酸, Ex/Em 为 250 ~ 420 nm/380 ~ 520 nm。

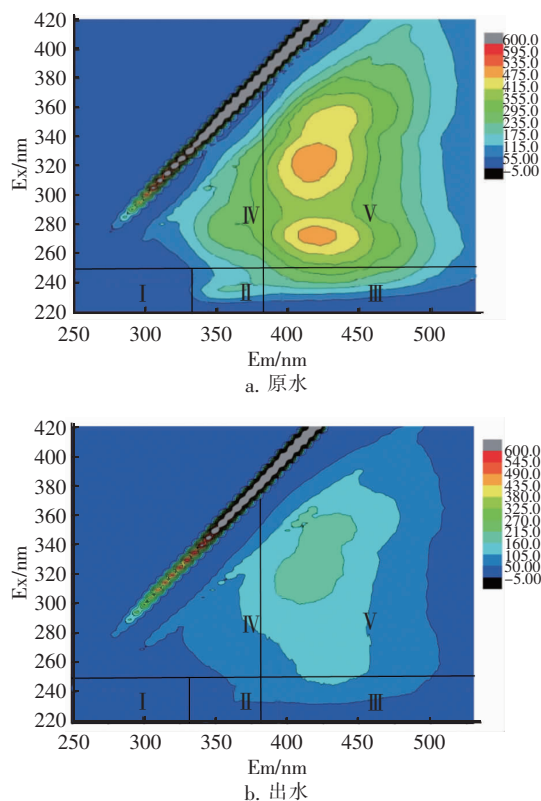


图 3 原水和组合工艺出水的三维荧光光谱

Fig. 3 EEM of influent and effluent in combined process

由图 3(a) 可以看出, 区域 V 荧光强度最高, 区域 IV、III、II 也具有一定的荧光强度, 说明类腐殖酸是主要成分, 也存在类色氨酸蛋白质、类富里酸以及含苯环蛋白质和溶解性微生物代谢产物等有机物; 区域 I 的荧光强度较弱, 说明类酪氨酸蛋白质含量较少。由图 3(b) 可以看出, 经过组合工艺处理后, 出水在全区域内的荧光强度大大减弱, 说明组合工艺对水中腐殖质和蛋白质类有机物的去除效果明显。原水中 3 个荧光特征峰的位置 Ex/Em 分别为 265 nm/422 nm、325 nm/418 nm、355 nm/434 nm, 强度分别为 474.11、512.60、453.34; 而出水中 3 个荧光特征峰的位置 Ex/Em 分别为 265 nm/435 nm、325 nm/418 nm、360 nm/411 nm, 强度分别为 124.28、

185.97、176.24,可知,出水的特征荧光团位置改变且强度减弱明显,其中未见明显的类蛋白特征荧光峰,说明水中腐殖质类有机物被显著去除,同时降解了水中的蛋白质类有机物。

### 2.3 对TP的去除效果

组合工艺对二级出水中TP的去除效果如图4所示。原水的TP浓度为0.4~1.16 mg/L、平均为0.78 mg/L,不能达到一级A标准。原水经过含炭高密度沉淀池工艺后,出水TP浓度在0.25~0.70 mg/L之间、平均为0.48 mg/L,去除率在42.3%~65.1%之间、平均为53.7%;再经超滤膜处理后,出水TP浓度降至0.24~0.66 mg/L、平均为0.45 mg/L,基本满足一级A标准,组合工艺对TP的去除率为51.64%~69.23%、平均为60.44%。

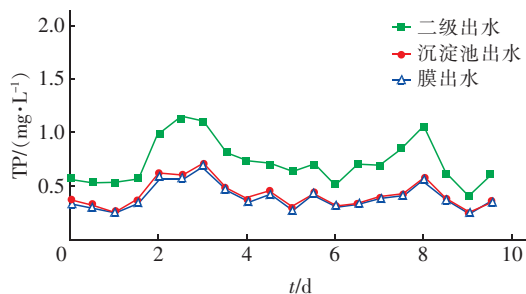


图4 含炭高密度沉淀池/UF组合工艺对TP的去除效果

Fig.4 Removal of TP in high-density sedimentation tank with PAC and ultrafiltration combined process

### 2.4 对氮的去除效果

试验期间,含炭高密度沉淀池/超滤工艺对氮的去除效果见图5。原水氨氮浓度介于1.2~3.9 mg/L之间、平均为2.55 mg/L,高密度沉淀池出水氨氮为0.95~2.85 mg/L,超滤出水氨氮在0.90~2.73 mg/L之间,总去除率为17.52%~29.16%、平均为23.34%。可以看出,氨氮主要在混凝沉淀阶段去除,超滤膜无法增强对氨氮的去除效果。高密度沉淀池底部沉淀污泥回流过程中为微生物提供了生存空间,氨氮通过微生物的硝化作用去除。

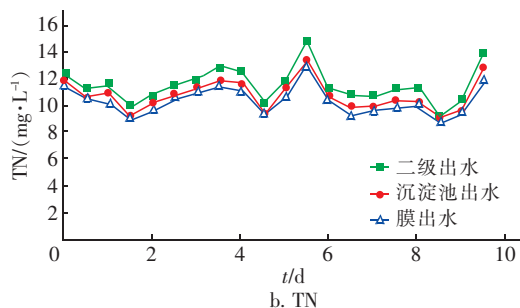
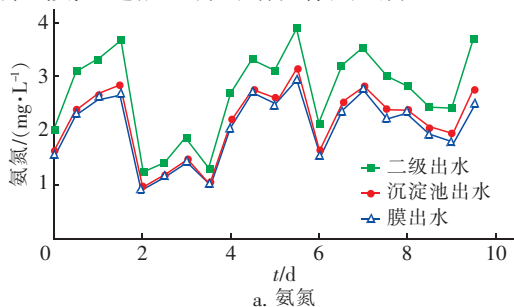


图5 含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺对氨氮和总氮的去除效果

Fig.5 Removal of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and TN in high-density sedimentation tank with PAC and ultrafiltration process

总氮包括无机氮(硝态氮、亚硝态氮和氨氮)和有机氮(氨基酸、蛋白质和有机胺等),经AAO工艺处理之后,水中的大部分有机氮转化为无机氮。试验期间二级出水中的TN浓度为9.2~15.1 mg/L,经含炭高密度沉淀池处理后TN降至9.0~13.38 mg/L,去除率介于3.3%~11.37%,再经超滤膜处理后TN降为8.5~13.01 mg/L,组合工艺对TN的总去除率为7.45%~14.49%、平均为10.90%。

### 2.5 对微量有机污染物的去除效果

水环境中的微量有机污染物具有生物积累性和长期危害性,但是其在自然界中难以被生物降解和转化,因此在传统的污水处理工艺中不能被有效去除<sup>[7]</sup>。在本试验中,高密度沉淀池中PAC的添加对微量有机污染物的去除效果明显,当不投加PAC时,高密度沉淀池对微量有机污染物的去除率为5.57%~75.76%,而投加100 mg/L PAC时,高密度沉淀池对微量有机污染物的去除率为66.36%~89.85%,整个组合工艺对微量有机污染物的去除率为66.67%~96.07%。另外发现,经组合工艺处理后,四环素类抗生素含量下降了80%以上,喹诺酮类抗生素含量下降了90%以上,磺胺类抗生素含量下降了66.67%~89.29%,消炎镇痛药物含量下降了76%,调节血脂类药物含量下降了80%以上,其他微量有机污染物含量下降了85%以上。

### 2.6 膜污染特性

在试验中,未投加PAC的高密度沉淀池/超滤组合工艺连续运行17 d,恒定通量为 $2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,在此期间没有经过任何化学清洗,稳定运行后,跨膜压差从初始阶段的0.009 MPa上升到0.045 MPa;超滤膜在运行初期跨膜压差增长缓慢,第9天后迅



速增长(见图6),这可能是由于其中的不可逆污染物大量积累,使得超滤膜孔隙变窄。而对于投加PAC的高密度沉淀池/超滤组合工艺,在恒通量为 $2\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的条件下,初始跨膜压差为 $0.007\text{ MPa}$ ,在 $17\text{ d}$ 的运行过程中,跨膜压差变化较小,后期跨膜压差只上升到 $0.026\text{ MPa}$ 。试验结果表明,二级出水中的天然有机物和悬浮固体是主要的膜污染物<sup>[8]</sup>,直接通过超滤膜后会造成严重的膜污染,而PAC的吸附作用去除了二级出水中大量的有机物,从而减少了膜进水中的有机物含量,跨膜压差增长速率缓慢。综上可知,组合工艺的高效沉淀与吸附作用对超滤膜污染有一定的缓解作用。

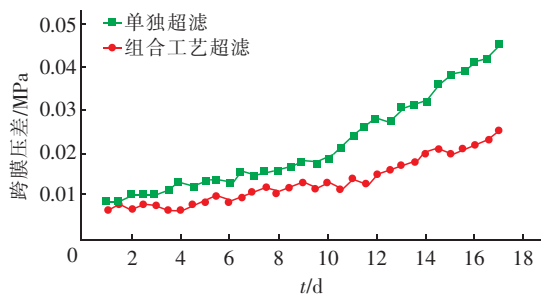


图6 组合工艺和单独超滤工艺的跨膜压差比较

Fig. 6 Comparison of TMP between the combined process and separate ultrafiltration process

### 3 结论

含炭高密度沉淀池/超滤组合工艺对二级出水的深度处理效果良好,对浊度、DOC、 $\text{UV}_{254}$ 、TP、氨氮和TN的平均去除率分别为99.9%、41.02%、49.82%、60.44%、23.34%和10.90%;同时,对腐殖质和蛋白质类有机物的去除效果明显,并且对微量有机污染物的去除率在66%以上。另外,与单独超滤工艺相比,组合工艺中超滤膜的跨膜压差增长缓慢,能够有效减缓膜污染。

### 参考文献:

- [1] Yi L, Jiao W, Chen X, *et al.* An overview of reclaimed water reuse in China[J]. J Environ Sci, 2011, 23(10): 1585–1593.
- [2] 李慧,李涛,王文. 高效沉淀池的工艺设计与应用案例[J]. 净水技术, 2012, 31(2): 84–87.  
Li Hui, Li Tao, Wang Wen. Design and application cases of technological processes for high-efficiency sedimentation tank[J]. Water Purification Technology, 2012, 31(2): 84–87 (in Chinese).
- [3] Maher C, Neethling J B, Murthy S, *et al.* Kinetics and capacities of phosphorus sorption to tertiary stage wastewater alum solids, and process implications for achieving low-level phosphorus effluents[J]. Water Res, 2015, 85: 226–234.
- [4] Löwenberg J, Zenker A, Baggenstos M, *et al.* Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: process performance and removal efficiency[J]. Water Res, 2014, 56: 26–36.
- [5] 陈国强,王剑. 粉末活性炭投加量对原水中有有机物的去除及其分子量分布的影响[J]. 净水技术, 2017, 36(s1): 45–49.  
Chen Guoqiang, Wang Jian. Effect of PAC dosage on removal of organic matter and molecular weight distribution in raw water [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(s1): 45–49 (in Chinese).
- [6] Bratby J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment [M]. London: IWA Publishing, 2006.
- [7] Murk A J, Legler J, van Lipzig M M, *et al.* Detection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three in vitro bioassays [J]. Environ Toxicol Chem, 2010, 21(1): 16–23.
- [8] Zheng X, Khan M T, Croué J P. Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions[J]. Water Res, 2014, 65: 414–424.



作者简介:陈楚晓(1994—),女,河北定州人,硕士研究生,主要研究方向为污水深度处理及水质安全评价。

E-mail: chuxiaohit@163.com

收稿日期:2019-03-02